

Kutatási beszámoló 2006

Bevezetés

Az energetikai ipar, közlekedés és a gazdaság más területei túlnyomórészt szerves anyagok, általában szénhidrogének elégetésével fedezik energia-szükségleteiket. Ezért az égések és lángok kémiájának megismerése és az égés optimalizálása alapvető gazdasági érdek. Az égések és lángok bonyolult, soklépéses összetett folyamattal, úgynevezett láncreakcióval írhatók le. Ilyen láncreakciókban fontos szerepet játszanak rövid élettartamú tranziensek (atomok és szabadgyökök), amelyek közül különösen fontosnak tekinthető a tanulmányozott hidroxilgyökök. Az utóbbi két évtized intenzív kutatómunkájának eredményeként számos gyökreakció kinetikai paramétereit sikerült meghatározni. Azonban felderítésre illetve pontosításra várnak még olyan fontos fizikai-kémiai sajátságok mint a sokcsatornás reakciók elágazási arányai, vagy a szabadgyökök termodinamikai paramétereit. Az ilyen adatok meghatározóan fontos szerepet játszanak az égési folyamatok modellezésében, amelyek az égések és lángok jellemzésének és az égési folyamatok optimalizálásának legfontosabb eszközei.

A projekt keretében végzett kutatásokról szóló beszámolót három fő témakör köré csoportosítjuk. Ezek:

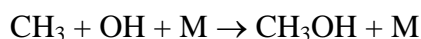
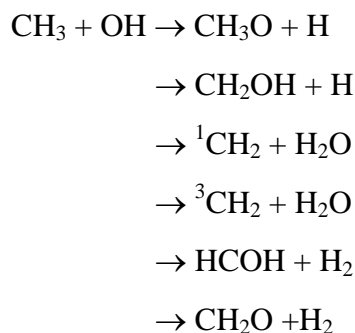
- (1) Az OH-gyök reakcióinak kinetikája.
- (2) Szabadgyök képződéshők kísérleti meghatározása.
- (3) Szabadgyökök termodinamikai adatbázisának kifejlesztése.

Ebben a beszámolóban nem szerepelnek az eredetileg tervezett H-atom reakcióinak vizsgálatait, mivel a támogatás csökkentések következtében a kutatásokhoz feltétlenül szükséges VUV fotoszorzó beszerzése megghiúsult (részletezést lásd a "Kutatás adatai (2006)" fejezetben). Részletesen szerepelnek viszont eredetileg nem tervezett termodinamikai kutatások, amit az indokol, hogy égések és lángok modellezése szabadgyökök megbízható termodinamikai (és kinetikai) sajátságainak ismerete nélkül a kívánt színvonalon nem végezhető el.

(1) Az OH- gyök reakcióinak kinetikája

A projekt keretében tanulmányoztunk gyök + molekula reakciókat, amelyeket a szakirodalom metatetikus reakciók néven ismer (OH + HC(O)OR → termékek) és egy gyök-gyök reakciót (OH + CH₃ → termékek). Mindkét típus az u. n. többcsatornás reakciók körébe tartozik.

A OH + CH₃ → termékek reakció esetében hét reakciócsatorna nyitott, amelyeket az alábbi reakciószkémával mutatunk be:



A stabilizációs reakció (utolsó reakció) következtében a reakció kinetikája nyomásfüggést mutat. Ezért kétféle kísérleti technikát alkalmaztunk. A nagynyomású határ közelében végzett méréseinket lézer villanófény fotolízis tranziens UV abszorpciós módszerrel végeztük, míg az u.n. nyomásfüggő tartományban gyorsáramlásos módszert használtunk lézer mágneses rezonancia detektálással kombinálva.

A bruttó sebességi együttható meghatározásánál különleges technikai nehézséget jelentett az, hogy a reakció követésére két rövid- élettartamú tranziens (a CH₃ és OH) egyidejű időfelbontott mérését kellett megoldani. (Az alkalmazott eljárás technikai részleteit a megfelelő publikációnkban adtuk meg). A kísérleti eredményeket a 1. táblázat 3. oszlopában közöljük.

1. Táblázat: A $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow$ termék reakció bruttó sebességi együtthatói (He puffergáz)

T (K)	P (mbar)	$10^{-13} k_I$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\Gamma = k_{I,1}/k_I$
298	0.73	3.0 ± 0.4	
	1.33	3.2 ± 0.4	0.89 ± 0.09
	45-467	4.4 ± 0.8	
	1463	>6.2	
473	0.73	>5.2	
	0.73		>0.7

Mint már említettük, a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció egy többcsatornás reakció. Ilyen esetekben különösen fontos az egyes csatornák relatív hozzájárulásának, az u.n. elágazási aránynak a meghatározása. (Az i – edik reakció elágazási aránya definíció szerint: $\Gamma_i = k_i / \sum k_i$.) A projekt keretében a $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termékekhez vezető reakció elágazási arányát határoztuk meg, mivel ennek ismerete különösen fontos a szénhidrogének égések modellezésében. A vizsgálatokat lézer-mágneses-rezonanciás (LMR) detektálással kombinált gyors-áramlásos módszerrel végeztük. (A $^1\text{CH}_2$ gyors folyamatban $^3\text{CH}_2$ -vé alakul és utóbbit detektáltuk LMR technikával.) Az 1. táblázatban bemutatott eredmények szerint a szingulett metilént eredményező csatorna a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció domináló folyamata, amely (kisebb és közepes nyomásoknál ahol a stabilizációs folyamat nem számottevő) az átalakulás 70-90%-áért felelős. Ennek a megállapításnak jelentős következményei vannak a termékelosztás tekintetében szénhidrogének égésének modellezésnél.

A $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakcióhoz hasonlóan a hidroxilgyök és alkil-formiátok között lejátszódó reakció esetében is vizsgáltuk (a) a reakció(k) bruttó sebességét és (b) a formil- illetve alkil-hidrogén lehasítás elágazási arányát. A vizsgálatokat négy alkil-formiáttal (metil-, etil-, izopropil-, terciér-butil-) és egy klórformiáttal ($\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_3$) végeztük. Az alkalmazott kísérleti módszer a gyorsáramlásos technika volt, amelyet rezonancia-fluoreszcenciás detektálással kombináltunk.

Szobahőmérsékleten meghatározott bruttó sebességi együtthatókat a 2. táblázatban mutatjuk be. Jó egyezés tapasztalható mindazokban az esetekben ahol összehasonlítás lehetséges irodalmi adatokkal. (Részleteket ld. az eredeti közleményünkben.)

2. táblázat: Az OH + alkil-formiát reakciók sebességi együtthatói 298 K-en.

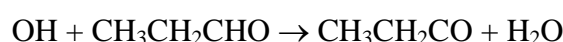
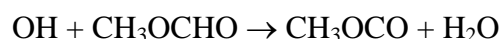
Alkil-formiát	$k/10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Metil-formiát	1.93 ± 0.33
Etil-formiát	9.65 ± 0.43
Izopropil-formiát	18.73 ± 0.83
tert-Butil-formiát	6.77 ± 0.38
Metil-klórformiát	1.62 ± 0.13

A 2. táblázatban bemutatott eredmények jelzik, hogy az OH + HC(O)OR reakció sebessége jelentősen változik az R alkil csoporttal. Ezért megvizsgáltuk, hogy a vizsgált reakciócsoportban érvényes-e az u. n. SAR (szerkezet-reaktivitás) összefüggés. Az analízis eredményeként a 3. táblázatban bemutatott tipikus csoport-reaktivitási értékeket határoztuk meg.

3. táblázat: Tipikus csoport-reaktivitások alkánokban, formiátokban és acetátokban

Csoport	CH ₃ -	HC(O)O-	CH ₃ C(O)O-
$\kappa/\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.167×10^{-12}	0.176×10^{-12}	0.059×10^{-12}

Érdekes és meglepő eredményhez vezet a formiát csoport reaktivitásának és a formil csoport reaktivitásának összevetése, mivel mindkét csoport a HC(O)- szerkezeti egységet tartalmazza. Tapasztalatok szerint a formil csoport reaktivitása az OH-gyökkel lejátszódó reakcióban két nagyságrenddel nagyobb mint a formiát csoporté. Ennek értelmezésére ab initio számításokat végeztünk G3(MP2) szinten. Az

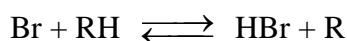


izoelektronos reakciók reakcióprofiljait (a stacionáris struktúrák energiáit) hasonlítottuk össze. A számítások eredményei szerint a -C(O)H nagyobb reaktivitása a -OC(O)H

csoporthoz képest annak következménye, hogy a $-C(O)H$ csoport reakciójában gyakorlatilag nincs reakciógát, ezért a reakció sebessége kivételesen nagy.

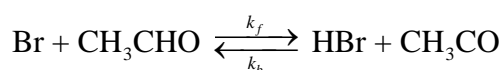
(2) Szabadgyök képződéshők kísérleti meghatározása

Kinetikai kutatási eredményeink egyértelműen azt bizonyították, hogy – a vizsgált esetek nagy részében – a kémiai reakciók sebességét és az u. n. elágazási arányokat meghatározzák a felhasadó és képződő kötések disszociációs energiái. (Lásd pl. az OH + alkil formiátok reakciósor vizsgálata során nyert eredményeket.) A hiányos irodalmi ismeretek kiegészítése céljából ezért rendszeres kísérleti munkát kezdtünk szabadgyökök képződéshőinek meghatározására. Vizsgálatainkhoz az u. n. "kinetikai egyensúlyi módszert" és brómozási reakciókat választottunk.



Eljárásunk lényege: (1) Egy adott hőmérsékleten meghatároztuk a fenti brómozási reakció sebességi együtthatóját egyik irányban. (2) A másik irányú reakció sebességi együtthatóját ugyanennél a hőmérsékletnél saját kísérletekből vagy irodalomból nyertük. Ezekből meghatároztuk az egyensúlyi állandót. (3) Majd az u. n. "harmadik főtétel" módszerrel származtattuk a reakció entalpiát, amelyből a kérdéses gyök képződéshőjét nyertük.

A kinetikai sajátságok meghatározására különféle kísérleti módszereket alkalmaztunk. Ezt az acetyl gyök (CH_3CO) képződéshője meghatározásának példáján mutatjuk be:



A reakciót oda- irányban impulzus lézer fotolízis Br- atom rezonancia fluoreszcencia (LP/RF) technikával vizsgáltuk. Emellett kiegészítő méréseket végeztünk az u. n. "relatív sebességek" módszerével, ahol stacioner fotolízist gázkromatográfiás termékanalízissel kombináltuk. A mérések eredményeként 298 K-nél $k_f = (2.05 \pm 0.06) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és 417 K-nél $k_f = (3.68 \pm 0.01) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót határoztunk meg.

A fordított irányú reakciót ugyancsak impulzus lézer fotolízis kísérletekkel vizsgáltuk, amelyekben a $\text{CH}_3\text{CO}^\cdot$ gyököt időben-felbontott UV-abszorpciós technikával követtük. 298 K-nél $k_b = (3.59 \pm 0.23) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót határoztunk meg.

A k_f és k_b sebességi együtthatók ismeretében nyertük a $K = k_f / k_b$ egyensúlyi állandót. Ebből, irodalmi entrópiák felhasználásával, az u. n. "harmadik főtétel" módszerrel nyertük a

reakcióhőt, illetve ebből a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CO}) = -10.1 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ gyök-képződéshőt. A $\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO}$ reakció vizsgálatánál alkalmazottak megegyező módszerekkel tanulmányoztuk a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$, a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ és $\text{Br} + \text{CH}_2\text{ClBr}$ reakciókat. Ezekre $k_f(481 \text{ K}) = (1.31 \pm 0.13) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ illetve $k_f(298) = (2.73 \pm 1.71) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatókat határoztunk meg. A fordított irányú reakciókra irodalmi sebességi együtthatókat használtunk. Az egyensúlyi állandókból az u. n. "harmadik főtétele" módszerrel a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{OH}) = -17.6 \pm 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2) = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CHClBr}) = 140 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződéshőket származtunk meg.

(3) Szabadgyökök termodinamikai adatbázisának kifejlesztése

Összetett kémiai folyamatok leírásának leghatékonyabb eszköze a folyamat számítógépes modellezése. Ez a helyzet az égésekkel és lángokkal is. A modellek nélkülözhetetlenek számos gyakorlati kérdés megoldásánál is, így pl. az égés optimális lefolyása (optimális energetikai hasznosítás, minimális légszennyezőanyag termelés) feltételeinek felderítése, stb.

A modellek megbízható működését befolyásoló tényezők, a kinetikai paraméterek mellett, az égésekben szerepet játszó anyagok termodinamikai sajátságai, ezek között is főleg a szabadgyökök és egyéb rövid élettartamú tranziensek termodinamikai paraméterei, amelyek közvetlen kalorimetrikus kísérletekben nem határozhatók meg.

Ezekből a felismerésekből kiindulva kezdeményeztük szabadgyökök termodinamikai sajátságainak kritikai elemzésén alapuló adatbázis kifejlesztését. Ez az akció később elnyerte az IUPAC támogatását ami lehetővé tette a munka kiszélesítését. Eddig 11 szabadgyök adatlapjait publikáltuk. Az adatlapok felépítése és információtartalma a megfelelő publikációnk alapján áttekinthető.